

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



23. 09. 2004  
EP04/10680

|                   |     |
|-------------------|-----|
| REC'D 02 NOV 2004 |     |
| WIPO              | PCT |

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

### BEST AVAILABLE COPY

**Aktenzeichen:** 103 44 594.3

**Anmeldetag:** 25. September 2003

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
67056 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von  
Cyclododecanon

**IPC:** C 07 C 45/28

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 02. September 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Stark

## Verfahren zur Herstellung von Cyclododecanon

### Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cyclododecanon aus Cyclododecen, wobei Cyclododecen durch Umsetzung mit Distickstoffmonoxid zu Cyclododecanon oxidiert wird. In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein zweistufiges Verfahren, wobei Cyclododecatrien durch Partialhydrierung zu Cyclododecen umgesetzt wird und das resultierende Cyclododecen durch
- 10 Umsetzung mit Distickstoffmonoxid zu Cyclododecanon oxidiert wird.

Cyclododecanon ist ein wichtiges Zwischenprodukt für die Herstellung von beispielsweise Laurinlactam, Dodecandicarbonsäure und daraus abgeleiteten Polyamiden wie beispielsweise Nylon 12 oder Nylon 6.12.

- 15 Cyclododecanon wird gemäß des gängigen technischen Verfahrens durch Luftoxidation von Cyclododecan in Anwesenheit von Borsäure zu Cyclododecylborat, Hydrolyse des Borates zu Cyclododecanol und anschließende Dehydrierung des Cyclododecanols hergestellt. Cyclododecan selbst wird weiterhin durch vollständige Hydrierung von
- 20 Cyclododecatrien (CDT) gewonnen. Eine Beschreibung dieses technischen Verfahrens zur Synthese von Cyclododecanon findet sich unter anderem in T. Schiffer, G. Oenbrink, "Cyclododecanol, Cyclododecanon and Laurolactam" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 2000, Electronic Release, Wiley VCH.

- 25 Das genannte technische Verfahren weist indessen eine Reihe von Nachteilen auf.

- Zum einen gewährleistet die Oxidation von Cyclododecan mit Sauerstoff nur bei geringen Umsätzen eine akzeptable Selektivität. Auch unter Zusatz von Borsäure, die das entstandene Cyclododecanol in Form von Borsäureester vor weiterer Oxidation
- 30 schützt, darf der Cyclododecan-Umsatz nicht über 30% liegen. Nach der Oxidation müssen die Borsäureester in einem getrennten Schritt hydrolysiert werden, und sowohl die Borsäure als auch das nicht umgesetzte Cyclododecan müssen in die Oxidation rückgeführt werden. Als Hauptprodukte bilden sich dabei Cyclododecanol und Cyclododecanon im Verhältnis 10:1.

- 35 Zum anderen müssen das gebildete Gemisch aus Cyclododecanol und Cyclododecanon destillativ aufgetrennt und das Cyclododecanol durch Dehydrierung in Cyclododecanon überführt werden. Diese Dehydrierung ist endotherm und liefert ebenfalls nur einen partiellen Umsatz. Das nicht umgesetzte Cyclododecanol muss dann wiederum
- 40 destillativ abgetrennt und in das Verfahren zurückgeführt werden.

Als Folge des nicht vollständigen Umsatzes beinhaltet das konventionelle Verfahren mehrere große Rückführströme und eine Reihe von technisch aufwändigen destillativen Trennungen.

5

Eine der der vorliegenden Erfindung zugrunde liegenden Aufgaben war es daher, ein neues Verfahren zur Herstellung von Cyclododecanon bereitzustellen. Diese Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren, in dem Cyclododecen mit Distickstoffmonoxid als Oxidationsmittel zu Cyclododecanon umgesetzt wird. Insbesondere wurde diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren, bei dem in einem Schritt Cyclododecen durch Partialhydrierung aus Cyclododecatrien hergestellt wird und in einem weiteren Schritt Cyclododecen mit Distickstoffmonoxid als Oxidationsmittel zu Cyclododecanon umgesetzt wird. In den erfindungsgemäßen Verfahren können reines Cyclododecen oder ein Gemisch, enthaltend Cyclododecen, und reines Distickstoffmonoxid oder ein Gemisch, enthaltend Distickstoffmonoxid, eingesetzt werden. Weiterhin kann Cyclododecen als cis-Isomer oder als trans-Isomer oder als Mischung aus cis- und trans-Isomer vorliegen.

10

5

20

Die Oxidation einer olefinischen Verbindung zu einem Aldehyd oder einem Keton mittels Distickstoffmonoxid ist beispielsweise beschrieben in der GB 649,680 oder der dazu äquivalenten US 2,636,898. Als cyclische olefinische Verbindungen werden dort allerdings lediglich Cyclopenten, Cyclohexen, und Cycloocten beschrieben. In beiden Schriften wird ganz allgemein offenbart, dass die Oxidation prinzipiell in Anwesenheit eines geeigneten Oxidationskatalysators erfolgen kann.

25

In den neueren wissenschaftlichen Artikeln von G. L. Panov et al., "Non-Catalytic Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide. 1. Oxidation of Cyclohexene to Cyclohexanone", React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 76, No. 2 (2002) S. 401-405, und K. A. Dubkov et al., "Non-Catalytic Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide. 2. Oxidation of Cyclopentene to Cyclopentanone", React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 77, No. 1 (2002) S. 197-205 werden ebenfalls Oxidationen von olefinischen Verbindungen mit Distickstoffmonoxid beschrieben. Allerdings beschränken sich die diesbezüglichen Offenbarungen ausschließlich auf Cyclopenten und Cyclohexen.

30

35

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Cyclododecanon durch Umsetzung von Cyclododecen mit Distickstoffmonoxid.

Das zur Umsetzung verwendete Distickstoffmonoxid kann grundsätzlich in reiner Form oder in Form eines geeigneten Gasgemisches, enthaltend Distickstoffmonoxid, einge-

## 3

setzt werden. Dabei kann das Distickstoffmonoxid weiterhin grundsätzlich aus jeder beliebigen Quelle stammen.

Der Begriff "Gasgemisch", wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezeichnet ein Gemisch aus zwei oder mehr Verbindungen, die sich bei Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur im gasförmigen Zustand befinden.

Wird ein Gasgemisch eingesetzt, so ist dessen Gehalt an Distickstoffmonoxid im Wesentlichen beliebig, solange gewährleistet ist, dass die erfindungsgemäße Umsetzung möglich ist.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein mindestens 10 Vol.-% Distickstoffmonoxid enthaltendes Gasgemisch eingesetzt, wobei wiederum bevorzugt Gemische mit einem Distickstoffmonoxid-Gehalt im Bereich von 20 bis 99,9 Vol.-%, weiter bevorzugt im Bereich von 40 bis 99,5 Vol.-%, weiter bevorzugt im Bereich von 60 bis 99,5 Vol.-% und insbesondere bevorzugt im Bereich von 80 bis 99,5 Vol.-% eingesetzt werden.

Der Begriff "Gasgemisch", wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezeichnet weiterhin Gemische, die neben Distickstoffmonoxid noch mindestens ein weiteres Gas enthalten. Hierbei sind im Wesentlichen sämtliche Gase denkbar, solange gewährleistet ist, dass die Umsetzung von Cyclododecen mit Distickstoffmonoxid möglich ist. Insbesondere sind demzufolge Gasgemische bevorzugt, die neben Distickstoffmonoxid mindestens ein Inertgas enthalten. Der Begriff "Inertgas", wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezeichnet ein Gas, das sich hinsichtlich der Umsetzung von Distickstoffmonoxid mit Cyclododecen inert verhält. Als Inertgase sind beispielsweise Stickstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Wasser, Argon, Methan, Ethan und Propan zu nennen.

Ebenso können im Gasgemisch auch Gase enthalten sein, die sich bei der Umsetzung von  $N_2O$  mit Cyclododecen nicht als Inertgase verhalten. Als solche Gase sind unter anderem  $NO_x$  oder beispielsweise Sauerstoff zu nennen. Der Begriff " $NO_x$ ", wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezeichnet sämtliche Verbindungen  $N_aO_b$  außer  $N_2O$ . Statt dem Begriff " $NO_x$ " wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch der Begriff "Stickoxide" verwendet. In einem solchen Fall ist es bevorzugt, solche Gasgemische einzusetzen, deren Gehalt an diesen Gasen im Bereich von 0 bis 0,5 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Gasgemisches, liegt.

Demgemäß beschreibt die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Gasgemisch 0 bis 0,5 Vol.-%

Sauerstoff oder 0 bis 0,5 Vol-% Stickoxide oder sowohl 0 bis 0,5 Vol-% Sauerstoff als auch 0 bis 0,5 Vol-% Stickoxide, jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen des Gasgemisches, enthält. Ein Wert von beispielsweise 0,5 Vol.-% bezeichnet hierbei einen Gesamtgehalt aller möglichen Stickoxide außer N<sub>2</sub>O von 0,5 Vol.-%.

5

Die Zusammensetzung der Gasgemische wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung gaschromatographisch bestimmt.

10

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Distickstoffmonoxidquelle mindestens ein Distickstoffmonoxid enthaltendes Abgas eines chemischen Verfahrens. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind auch Ausführungsformen umfasst, bei denen mindestens zwei Stickstoffmonoxid enthaltende Abgase einer einzigen Anlage als Distickstoffmonoxidquelle dienen. Ebenso sind Ausführungsformen umfasst, bei denen mindestens ein Distickstoffmonoxid enthaltendes Abgas einer Anlage und mindestens ein weiteres Distickstoffmonoxid enthaltendes Abgas mindestens einer weiteren Anlage als Distickstoffmonoxidquelle dienen.

20

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass als Distickstoffmonoxidquelle mindestens ein Distickstoffmonoxid enthaltendes Abgas mindestens eines industriellen Verfahrens dient.

25

Der Begriff "Distickstoffmonoxidquelle" bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl Ausführungsformen, in denen das genannte Abgas in unmodifizierter Form in der erfindungsgemäßen Umsetzung von Cyclododecen eingesetzt wird, als auch Ausführungsformen, in denen mindestens eines der genannten Abgase einer Modifikation unterworfen wird.

30

Der Begriff "Modifikation", wie er in diesem Zusammenhang im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezeichnet jedes geeignete Verfahren, mit dem die chemische Zusammensetzung eines Abgases verändert wird. Demgemäß umfasst der Begriff "Modifikation" unter anderem Ausführungsformen, in denen ein Distickstoffmonoxid enthaltendes Abgas bezüglich des Distickstoffmonoxidgehaltes gemäß mindestens eines geeigneten Verfahrens aufkonzentriert wird. Solche Verfahren sind beispielsweise in der DE-OS 27 32 267, der EP 1 076 217 A2 oder der WO 00/73202 A1 beschrieben, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung vollumfänglich einbezogen wird.

35

40

Gemäß einer beispielsweise bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es zur Aufkonzentrierung möglich, das oben genannte, Distickstoffmo-

noxid enthaltende Abgas mindestens einer Adsorptionskolonne zuzuführen und das Distickstoffmonoxid in mindestens einem organischen Lösungsmittel einzulösen. Als Lösungsmittel ist hierfür beispielsweise Cyclododecen geeignet. Diese erfindungsgemäße Verfahrensvariante bietet den Vorteil, dass die resultierende Lösung von Distickstoffmonoxid in Cyclododecen ohne weitere Aufarbeitung der erfindungsgemäßen Umsetzung zugeführt werden kann. Diese Lösung von Distickstoffmonoxid in Cyclododecen kann Distickstoffmonoxid in sämtlichen denkbaren Konzentrationen bis hin zur Sättigung enthalten. Gemäß anderer Ausführungsformen kann mindestens ein weiteres Lösungsmittel oder ein Gemisch aus Cyclododecen und mindestens einem weiteren Lösungsmittel zur Adsorption verwendet werden. Solche weiteren Lösungsmittel sind beispielsweise alle geeigneten gängigen organischen Lösungsmittel. Bevorzugte Lösungsmittel sind unter anderem N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Propylencarbonat, Sulfolan oder N,N-Dimethylacetamid. Wird mindestens ein weiteres Lösungsmittel oder ein Gemisch aus Cyclododecen und mindestens einem weiteren Lösungsmittel eingesetzt, so wird gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform aus der mit Distickstoffmonoxid angereicherten Lösung in mindestens einem geeigneten Desorptionsschritt das Distickstoffmonoxid zumindest teilweise, bevorzugt im wesentlichen vollständig gewonnen und der erfindungsgemäßen Umsetzung zugeführt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann die chemische Zusammensetzung eines Abgases auch durch Zusatz von reinem Distickstoffmonoxid zu dem Abgas verändert werden.

Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stammt das mindestens eine Distickstoffmonoxid enthaltende Abgas aus einer Adipinsäureanlage, einer Dodecandisäureanlage, einer Hydroxylaminanlage oder und/einer Salpetersäureanlage, wobei letztere wiederum bevorzugt mit mindestens einem Abgas einer Adipinsäureanlage, einer Dodecandisäureanlage oder einer Hydroxylaminanlage betrieben wird.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird der Abgasstrom einer Adipinsäureanlage eingesetzt, bei der durch Oxidation von Cyclohexanol/Cyclohexanon-Gemischen mit Salpetersäure pro Mol gebildeter Adipinsäure im Allgemeinen 0,8 bis 1,0 mol  $N_2O$  gebildet werden. Wie beispielsweise in A. K. Uriarte et al., Stud. Surf. Sci. Catal. 130 (2000) S. 743-748 beschrieben, enthalten die Abgase von Adipinsäureanlagen in unterschiedlichen Konzentrationen noch weitere Bestandteile wie unter anderem Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Stickoxide, Wasser und flüchtige organische Verbindungen.

## 6

Bei der obenstehend erwähnten Dodecandisäureanlage handelt es sich um den im Wesentlichen identischen Anlagentyp.

- 5 Eine beispielsweise typische Zusammensetzung eines Abgases einer Adipinsäureanlage oder einer Dodecandisäureanlage ist in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

| Komponente       | Konzentrationen / Gew.-% |
|------------------|--------------------------|
|                  | Gew.-%                   |
| NO <sub>x</sub>  | 19 - 25                  |
| N <sub>2</sub> O | 20 - 28                  |
| N <sub>2</sub>   | 30 - 40                  |
| O <sub>2</sub>   | 7 - 10                   |
| CO <sub>2</sub>  | 2 - 3                    |
| H <sub>2</sub> O | ~ 7                      |

- 10 Der Abgasstrom einer Adipinsäureanlage oder einer Dodecandisäureanlage kann direkt in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Bevorzugt wird der Abgasstrom der Adipinsäureanlage oder einer Dodecandisäureanlage vor dem Einsatz zur Umsetzung des Cyclododecens gereinigt. Dabei wird beispielsweise vorteilhaft der Gehalt des Abgasstroms an Sauerstoff und/oder Stickoxiden auf Gehalte im Bereich
- 15 von jeweils 0 bis 0,5 Vol.-% eingestellt. In der oben zitierten Schrift von A. K. Uirarte et al. werden verschiedene Möglichkeiten offenbart, wie ein solcher Abgasstrom zur Verwendung bei der katalytischen Benzolhydroxylierung gereinigt werden kann. Es werden Absorptionsverfahren wie beispielsweise Druckwechselabsorption, Membran-Trennverfahren, Tieftemperaturdestillation oder eine Kombination aus selektiver katalytischer Reduktion mit Ammoniak, gefolgt von der katalytischen Entfernung von Sauerstoff beschrieben. Sämtliche dieser Reinigungsmethoden sind auch anwendbar, um
- 20 den Distickstoffmonoxid enthaltenden Abgasstrom einer industriellen Anlage wie beispielsweise einer Adipinsäureanlage oder einer Dodecandisäureanlage oder einer Salpetersäureanlage zu reinigen. Ganz besonders bevorzugt sind die destillative Reinigung und damit die destillative Aufkonzentrierung des Abgasstroms einer Adipinsäureanlage oder einer Dodecandisäureanlage oder einer Salpetersäureanlage.
- 25

- 30 Besonders bevorzugt wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Abgasstrom einer Adipinsäureanlage oder einer Dodecandisäureanlage im Falle, dass dieser Sauerstoff und/oder Stickoxide zu jeweils mehr als 0,5 Vol.-% enthält, aufgereinigt.

## 7

Demgemäß beschreibt die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass zur Umsetzung des Cyclododecens der Abgasstrom einer Adipinsäureanlage oder einer Dodecandisäureanlage eingesetzt wird.

5

Weiter beschreibt die vorliegende Erfindung demgemäß ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der gegebenenfalls bevorzugt destillativ gereinigte Abgasstrom der Adipinsäureanlage oder einer Dodecandisäureanlage Sauerstoff und/oder Stickoxide im Bereich von jeweils 0 bis 0,5 Vol.-% enthält.

10

Gemäß einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform wird der Abgasstrom einer Salpetersäureanlage eingesetzt, die ganz oder teilweise mit Distickstoffmonoxid und Stickoxide enthaltenden Abgasen aus anderen Verfahren gespeist wird. In derartigen Salpetersäureanlagen werden Stickoxide adsorbiert und zum größten Teil zu Salpetersäure umgesetzt, während Distickstoffmonoxid nicht umgesetzt wird. Beispielsweise kann eine derartige Salpetersäureanlage durch Stickoxide, die durch gezielte Verbrennung von Ammoniak hergestellt werden, und durch Abgase einer Adipinsäureanlage und/oder durch Abgase einer Dodecandisäureanlage gespeist werden. Ebenso ist es möglich, eine derartige Salpetersäureanlage allein durch Abgase einer Adipinsäureanlage und/oder durch Abgase einer Dodecandisäureanlage zu speisen.

20

Die Abgase von derartigen Salpetersäureanlagen enthalten grundsätzlich in unterschiedlichen Konzentrationen noch weitere Bestandteile wie unter anderem Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Stickoxide, Wasser und flüchtige organische Verbindungen.

25

Eine beispielsweise typische Zusammensetzung einer derartigen Salpetersäureanlage ist in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

| Komponente       | Konzentrationen / Gew.-%<br>Gew.-% |
|------------------|------------------------------------|
| NO <sub>x</sub>  | < 0,1                              |
| N <sub>2</sub> O | 8 - 36                             |
| N <sub>2</sub>   | 57 - 86                            |
| O <sub>2</sub>   | 3 - 9                              |
| CO <sub>2</sub>  | 1 - 4                              |
| H <sub>2</sub> O | ~ 0,6                              |

30



Der Abgasstrom einer Salpetersäureanlage kann direkt in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Bevorzugt wird der Abgasstrom der Salpetersäureanlage vor dem Einsatz zur Umsetzung des Cyclododecens gereinigt. Dabei wird beispielsweise vorteilhaft der Gehalt des Abgasstroms an Sauerstoff und/oder Stickoxiden auf

5 Gehalte im Bereich von jeweils 0 bis 0,5 Vol.-% eingestellt. Geeignete Verfahren, mit denen diese Werte einstellbar sind, sind obenstehend im Rahmen der Adipinsäureanlage und Dodecandisäureanlage beschrieben. Ganz besonders bevorzugt sind auch im Rahmen der Abgase der Salpetersäureanlage die destillative Reinigung und damit die destillative Aufkonzentrierung.

10

Besonders bevorzugt wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Abgasstrom einer Salpetersäureanlage im Falle, dass dieser Sauerstoff und/oder Stickoxide zu jeweils mehr als 0,5 Vol.-% enthält, aufgereinigt.

15

Demgemäß beschreibt die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass zur Umsetzung des Cyclododecens der Distickstoffmonoxid enthaltende Abgasstrom einer Salpetersäureanlage eingesetzt wird.

20

Weiter beschreibt die vorliegende Erfindung demgemäß ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der gegebenenfalls bevorzugt destillativ gereinigte Abgasstrom der Salpetersäureanlage Sauerstoff und/oder Stickoxide in einem Bereich von 0 bis 0,5 Vol.-% enthält.

25

Gemäß einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Abgasstrom einer Hydroxylaminanlage eingesetzt, bei der beispielsweise zunächst Ammoniak mit Luft oder Sauerstoff zu NO oxidiert wird, wobei kleine Mengen an Distickstoffmonoxid als Nebenprodukt gebildet werden. Das NO wird anschließend mit Wasserstoff zu Hydroxylamin hydriert. Nachdem Distickstoffmonoxid unter den Hydrierbedingungen inert ist, reichert es sich im Wasserstoffkreis an. In bevorzugten Verfahrensführungen enthält der Purge-Strom einer Hydroxylaminanlage Distickstoffmonoxid im Bereich von 9 bis 13 Vol.-% in Wasserstoff. Dieser Purge-Strom kann als solcher zur erfindungsgemäßen Umsetzung eingesetzt werden. Ebenso ist es möglich, diesen Strom bezüglich des Distickstoffmonoxidgehaltes, wie oben beschrieben, geeignet aufzukonzentrieren.

35

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Distickstoffmonoxidquelle das Abgas einer Adipinsäureanlage und/oder einer Dodecandisäureanlage und/oder einer Hydroxylaminanlage und/oder einer mit dem Abgas einer Adipinsäureanlage und/oder einer

40

Dodecandisäureanlage und/oder einer Hydroxylaminanlage betriebenen Salpetersäureanlage ist.

5 Ebenso beschreibt die vorliegende Erfindung auch in integriertes Verfahren zur Herstellung von Cyclododecanon, das mindestens die folgenden Schritte (i) und (ii) umfasst:

- 10 (i) Bereitstellung eines Distickstoffmonoxid enthaltenden Gasgemisches, enthaltend jeweils von 0 bis 0,5 Vol.-% Sauerstoff und/oder Stickoxide, auf der Basis mindestens eines Abgasstroms mindestens einer Adipinsäureanlage und/oder mindestens einer Dodecandisäureanlage und/oder mindestens einer Hydroxylaminanlage und/oder mindestens einer mit dem Abgas einer Adipinsäureanlage und/oder einer Dodecandisäureanlage und/oder einer Hydroxylaminanlage betriebenen Salpetersäureanlage;
- 15 (ii) Umsetzung von Cyclododecen mit dem gemäß (i) bereitgestellten Gasgemisch unter Erhalt von Cyclododecanon.

20 Ebenso kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens Distickstoffmonoxid zum Einsatz im Verfahren gezielt hergestellt werden. Bevorzugt wird dabei unter anderem die Herstellung über die thermische Zersetzung von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , wie dies beispielsweise in der US 3,656,899 beschrieben ist, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung vollumfänglich aufgenommen wird. Ebenfalls bevorzugt wird weiter die Herstellung über die katalytische Oxidation von Ammoniak, wie dies beispielsweise in der US 5,849,257 oder in der WO 98/25698 beschrieben ist, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung vollumfänglich aufgenommen wird.

30 Im Rahmen der erfindungsgemäßen Umsetzung des Cyclododecens mit Distickstoffmonoxid kann mindestens ein geeignetes Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel eingesetzt werden. Als solche sind unter anderem Cyclododecan oder Cyclododecanon zu nennen, wobei im Wesentlichen alle gängigen Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel geeignet sind unter der Maßgabe, dass sie weder eine C-C-Doppelbindung noch eine C-C-Dreifachbindung noch eine Aldehydgruppe aufweisen.

35 Im Allgemeinen ist bei der erfindungsgemäßen Umsetzung mit Distickstoffmonoxid der Zusatz eines Lösungsmittels oder Verdünnungsmittel nicht notwendig.

40 Die Umsetzung des Cyclododecens mit Distickstoffmonoxid kann kontinuierlich oder in Batch-Fahrweise durchgeführt werden, wobei auch Kombinationen aus kontinuierlicher

## 10

und Batch-Fahrweise möglich sind. Bevorzugt ist die kontinuierliche Verfahrensführung.

5 Als Reaktoren sind sämtliche geeigneten Reaktoren zu nennen. Beispielsweise kann die Umsetzung von Cyclododecen mit Distickstoffmonoxid oder einem Distickstoffmonoxid enthaltenden Gasgemisch in mindestens einem CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) mit internem oder externem Wärmetauscher, in mindestens einem Rohrreaktor, in mindestens einem Schlaufenreaktor oder einer Kombination aus mindestens zwei dieser Reaktoren durchführt werden. Ebenso ist es möglich, mindestens einen 10 dieser Reaktoren so auszugestalten, dass er mindestens zwei unterschiedliche Zonen aufweist. Solche Zonen können sich beispielsweise in Reaktionsbedingungen wie beispielsweise der Temperatur oder dem Druck und/oder in der Geometrie der Zone wie beispielsweise dem Volumen oder dem Querschnitt unterscheiden. Denkbar ist auch ein axiales Temperaturprofil, das beispielsweise durch Gleichstromkühlung und entsprechende Einstellung der Kühlmittelmenge zu realisieren ist.

Besonders bevorzugt wird die Oxidation des Cyclododecens in mindestens einem Rohrreaktor durchgeführt.

20 Demgemäß beschreibt die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Umsetzung des Cyclododecens mit Distickstoffmonoxid in mindestens einem Rohrreaktor durchgeführt wird.

25 Die Umsetzung des Cyclododecens erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 140 bis 350 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 200 bis 325 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 225 bis 300 °C.

30 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Umsetzung kontinuierlich in mindestens einem Rohrreaktor bei einer Temperatur im Bereich von 140 bis 350 °C durchgeführt wird.

35 Der Druck im Reaktionsgefäß, bevorzugt in mindestens einem Rohrreaktor, liegt im Allgemeinen bei Werten, die größer oder gleich, bevorzugt größer dem Eigendruck des Eduktgemisches beziehungsweise des Produktgemisches bei der gewählten Reaktionstemperatur oder den gewählten Reaktionstemperaturen im Reaktionsgefäß sind. Im Allgemeinen liegen die Reaktionsdrücke im Bereich von 1 bis 14.000 bar, bevorzugt im Bereich vom Eigendruck bis 3000 bar, besonders bevorzugt im Bereich vom Eigendruck bis 1000 bar und insbesondere bevorzugt im Bereich vom Eigendruck bis 500 40 bar.

Die Verweilzeit des Reaktionsgutes im Reaktor liegt im Allgemeinen bei bis zu 30 h, bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 30 h, weiter bevorzugt im Bereich von 0,25 bis 25 h und insbesondere bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 20 h.

5

Das Molverhältnis der Edukte Distickstoffmonoxid : Cyclododecen liegt im Allgemeinen bei bis zu 5:1, bevorzugt im Bereich von 1:1 bis 4:1, weiter bevorzugt im Bereich von 1:1 bis 3:1 und besonders bevorzugt im Bereich von 1,01:1 bis 2:1.

- 10 Insbesondere bevorzugt werden die Reaktionsbedingungen so gewählt, dass der Umsatz an Cyclododecen im Bereich von 30 bis 95 %, besonders bevorzugt im Bereich von 40 bis 85 % und insbesondere bevorzugt im Bereich von 50 bis 80 % liegt.

Der Begriff "Umsatz", wie er obenstehend verwendet wird, bezeichnet den Gesamtumsatz an Cyclododecen. Wird als Edukt ausschließlich cis-Cyclododecen oder ausschließlich trans-Cyclododecen eingesetzt, so entspricht der Gesamtumsatz dem Umsatz an dem jeweiligen Isomer. Wird als Edukt ein Gemisch aus cis- und trans-Isomer, enthaltend x Mol.-% cis-Isomer und y Mol.-% trans-Isomer, eingesetzt und das cis-Isomer zu m % und das trans-Isomer zu n % umgesetzt, so berechnet sich der Gesamtumsatz als Summe  $mx + ny$ .

20

Im Falle, dass als Edukt ein Isomerengemisch eingesetzt wird, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, die Umsetzung mit Distickstoffmonoxid in mindestens zwei Schritten, weiter bevorzugt in zwei oder drei Schritten und ganz besonders bevorzugt in zwei Schritten durchzuführen.

25

In einem ersten Schritt wird dabei eine Temperatur gewählt, die bevorzugt im Bereich von 140 bis 300 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 180 bis 290 °C und insbesondere bevorzugt im Bereich von 225 bis 275 °C liegt. In diesem ersten Schritt wird hauptsächlich das cis-Isomer zu Cyclododecanon oxidiert. In einem zweiten Schritt wird eine im Vergleich zum ersten Schritt erhöhte Temperatur gewählt, die bevorzugt im Bereich von 165 bis 350 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 225 bis 325 °C und insbesondere bevorzugt im Bereich von 275 bis 310 °C liegt. In diesem zweiten Schritt wird das trans-Isomer zu Cyclododecanon oxidiert.

30

35

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Gemisch, enthaltend cis-Cyclododecen und trans-Cyclododecen, mit Distickstoffmonoxid in zwei Stufen umgesetzt wird.

Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass in der ersten Stufe die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 140 bis 300 °C und in der zweiten Stufe die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 165 bis 350 °C durchgeführt wird, wobei die Temperatur in der ersten Stufe niedriger ist als die Temperatur in der zweiten Stufe.

Was die weiteren Reaktionsparameter wie beispielsweise Druck, Verweilzeit oder Reaktionsgefäße der beiden Stufen des oben genannten bevorzugten zweistufigen Verfahrens anbelangt, so wird diesbezüglich auf die allgemeinen und bevorzugten Ausführungsformen des oben beschriebenen einstufigen Verfahrens verwiesen.

Das oben beschriebene zweistufige Verfahren kann gemäß sämtlicher geeigneter Verfahrensführungen realisiert werden. Beispielsweise kann das zweistufige Verfahren in mindestens zwei Reaktoren durchgeführt werden, wobei in mindestens einem Reaktor die niedrigere Temperatur und in mindestens einem weiteren Reaktor die höhere Temperatur eingestellt wird. Ebenso ist es möglich, die unterschiedlichen Temperaturen in einem einzigen Reaktor, der mindestens zwei Zonen verschiedener Temperatur aufweist, zu realisieren. Wird ein Reaktor mit mindestens zwei Zonen verschiedener Temperatur eingesetzt, so können die beiden Temperaturen kontinuierlich oder diskontinuierlich ineinander übergehen. Beispielsweise besonderes bevorzugt ist hierbei ein Rohrreaktor mit einem axialen Temperaturprofil, das beispielsweise wie oben beschrieben zu realisieren ist.

Werden im Rahmen des zweistufigen Verfahrens mindestens zwei verschiedene Reaktoren eingesetzt, so kann zwischen mindestens zwei dieser Reaktoren mindestens eine Zwischenbehandlung des Reaktionsgutes erfolgen. Als mögliche Zwischenbehandlungen sind etwa zu nennen:

- Erwärmung des Reaktionsgutes;
- Änderung des Druckes, unter dem sich das Reaktionsgut befindet. Bevorzugt ist in diesem Zusammenhang beispielsweise die Erhöhung des Druckes über beispielsweise mindestens eine Pumpe und/oder mindestens einen Kompressor;
- Zudosierung mindestens eines Edukts. Insbesondere kann Distickstoffmonoxid und/oder Cyclododecen zudosiert werden. Im Falle des Cyclododecens kann es sich dabei um frisches Edukt und/oder um Cyclododecen handeln, das in der zweiten Stufe nicht umgesetzt wird und durch mindestens eine geeignete Maßnahme aus dem Produktstrom abgetrennt und in das Verfahren rückgeführt wird.

## 13

- Abtrennung von gebildetem Cyclododecanon durch mindestens eine geeignete Maßnahme wie beispielsweise bevorzugt durch mindestens einen destillativen Schritt.

5 Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im Falle, dass als Edukt ein Gemisch aus cis- und trans-Cyclododecen eingesetzt wird, mindestens ein Katalysator zugegeben, der in der Lage ist, unter den Reaktionsbedingungen, die für die Umsetzung des Cyclododecens gewählt werden, die Einstellung des Gleichgewichts zwischen cis- und trans-Isomer zu katalysieren.

10

Grundsätzlich können hierfür sämtliche geeigneten Katalysatoren eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren zu diesem Zweck mindestens ein Katalysator eingesetzt, wie er auch für Hydrierungen beispielsweise von Olefinen oder Polyenen verwendet wird. Insbesondere bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren solche Isomerisierungskatalysatoren eingesetzt, die mindestens ein Übergangsmetall wie unter anderem bevorzugt Ru enthalten.

5

20

Die zur Gleichgewichtseinstellung zwischen cis- und trans-Isomer eingesetzten Isomerisierungskatalysatoren können entweder homogene oder heterogene Katalysatoren sein. Ebenso ist möglich, mindestens einen homogenen und mindestens einen heterogenen Katalysator einzusetzen. Die heterogenen Katalysatoren können hierbei als Suspensions- oder als Festbettkatalysator eingesetzt werden. Ebenso ist es möglich, sowohl mindestens einen heterogenen Suspensionskatalysator als auch mindestens einen heterogenen Festbettkatalysator, gegebenenfalls zusätzlich zu mindestens einem homogenen Katalysator, einzusetzen. Besonders bevorzugt wird mindestens ein homogener Reaktor eingesetzt.

25

30

Während grundsätzlich sämtliche geeigneten homogenen Katalysatoren eingesetzt werden können, werden bevorzugt solche verwendet, die Ru als aktives Metall enthalten. Weiter besonders bevorzugt werden Katalysatoren eingesetzt, wie sie in der US 5,180,870, US 5,321,176, US 5,177,278, US 3,804,914, US 5,210,349 US 5,128,296, US B 316,917 und in D.R. Fahey in J. Org. Chem. 38 (1973) S. 80-87 beschrieben sind, deren diesbezügliche Offenbarung in den Kontext der vorliegenden Anmeldung vollumfänglich einbezogen wird. Solche Katalysatoren sind etwa  $(\text{TPP})_2(\text{CO})_3\text{Ru}$ ,  $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$ ,  $(\text{TPP})_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ ,  $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuH}_2$ ,  $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuH}_2$ ,  $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuClH}$ , oder  $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuCl}_2$ .

35

40

Als ganz besonders bevorzugter Katalysator wird  $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuCl}_2$  oder eine entsprechende Cl-freie Variante wie beispielsweise  $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuH}_2$  eingesetzt, wobei TPP für Triphenylphosphin steht.

Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform wird der eingesetzte Katalysator im erfindungsgemäßen Verfahren in situ hergestellt. Bei dieser Herstellung in situ geht man beispielsweise bevorzugt von den Verbindungen Rutheniumchlorid, Ruthenium-  
5 acetat, Rutheniumacetylacetonat oder anderen Ru-Verbindungen aus.

Im Allgemeinen wird der Oxidation außer der mindestens einen Ru-Komponente zusätzlich mindestens eine der Verbindungen  $\text{NR}_3$ ,  $\text{PR}_3$ ,  $\text{AsR}_3$  oder  $\text{SbR}_3$  zugesetzt, wobei R für einen Alkyl-, Aralkyl-, Alkaryl- oder Arylrest mit bevorzugt 1 bis 20 C-Atomen  
10 steht. Insbesondere bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung hierbei Triphenylphosphin.

Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform wird die Oxidation in Gegenwart mindestens einer Carbonsäure durchgeführt, wie dies in der DE 198 56 862 A1 beschrieben ist, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden  
15 Anmeldung vollumfänglich aufgenommen wird.

Als Carbonsäure können beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Carbonsäuren verwendet werden. Bevorzugt werden solche eingesetzt, die unter den Reaktionsbedingungen im Reaktionssystem löslich sind. Beispiele  
20 sind etwa  $\text{C}_1\text{--C}_{20}$  Monocarbonsäuren,  $\text{C}_2\text{--C}_6$  Dicarbonsäuren, Cyclohexylcarbonsäure, Benzoesäure, Terephthalsäure, Phthalsäure oder Phenyllessigsäure. Besonders bevorzugte Säuren sind aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren, insbesondere Essigsäure, Propionsäure sowie  $\text{C}_{12}\text{--C}_{20}$ -Fettsäuren, Bernsteinsäure und Adipinsäure.

Bei der in situ-Herstellung des Katalysators wird besonders bevorzugt noch mindestens eine CO-Quelle zugesetzt. Diese kann CO selbst sein. Weitere mögliche CO-Quellen sind beispielsweise Formaldehyd, Methanol, Ethanol oder andere geeignete  
25 primäre Alkohole wie beispielsweise Benzylalkohol oder Diöle oder Polyöle mit mindestens einer primären Alkoholgruppe wie beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol oder Glycerin.  
30

Aus der erfindungsgemäßen Oxidation des Cyclododecens resultiert im Allgemeinen ein Produktgemisch. Bevorzugt enthält dieses Produktgemisch im Bereich von 30 bis  
35 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 40 bis 90 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 50 bis 80 Gew.-% Cyclododecanon, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Produktgemisches nach Abkühlung auf 20 °C und Entspannung auf Normaldruck.

Als weitere Bestandteile enthält das Produktgemisch gegebenenfalls vor der Oxidationsstufe verwendeten und nicht abgetrennten Katalysator, nicht umgesetztes Cyclodo-  
40

## 15

decen sowie gegebenenfalls mit dem Edukt in die Oxidation eingebrachte und bei der Umsetzung mit Distickstoffmonoxid gegebenenfalls mit umgesetzte Verbindungen wie beispielsweise Cyclododecan, wie dies untenstehend beschrieben ist.

- 5 Der zur Umsetzung verwendete Isomerisierungskatalysator kann im Folgenden entweder in das Verfahren rückgeführt werden, verworfen werden oder aufgearbeitet werden, beispielsweise, um das im Katalysator enthaltene mindestens eine Metall zurückzugewinnen. Wird der Katalysator in das Verfahren rückgeführt, so kann dieser entweder in die Verfahrensstufe der Umsetzung mit Distickstoffmonoxid rückgeführt werden oder
- 10 in einen beliebigen anderen Schritt, den das erfindungsgemäße Verfahren zusätzlich aufweisen kann. Gemäß einer untenstehend beschriebenen besonders bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Verfahren als solchen zusätzlichen Schritt die Partialhydrierung mindestens eines Cyclododecatriens auf, wobei die genannte Partialhydrierung weiter bevorzugt in Anwesenheit des gleichen Katalysators erfolgen kann, der als Isomerisierungskatalysator zur Gleichgewichtseinstellung zwischen cis- und trans-Isomer des Cyclododecens eingesetzt wird. Auch dieser Partial-
- 5 hydrierung kann demgemäß der abgetrennte Katalysator zugeführt werden, wobei der Katalysator vor der Zuführung einem geeigneten Regenerationsschritt unterworfen werden kann.

20

Das als Edukt eingesetzte Cyclododecen, das entweder als cis-Isomer oder als trans-Isomer oder als Gemisch aus cis- und trans-Isomer eingesetzt werden kann, kann grundsätzlich aus jeder beliebigen Quelle stammen.

- 25 Ganz besonders bevorzugt wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung Cyclododecen durch Partialhydrierung mindestens eines Cyclododecatriens, bevorzugt durch Partialhydrierung mindestens eines 1,5,9-Cyclododecatriens wie beispielsweise cis,trans,trans-1,5,9-Cyclododecatrien oder cis,cis,trans-1,5,9-Cyclododecatrien oder all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien und insbesondere aus cis,trans,trans-1,5,9-
- 30 Cyclododecatrien hergestellt.

- Diese bevorzugten Verbindungen können beispielsweise durch Trimerisierung von reinem 1,3-Butadien hergestellt werden, wie dies beispielsweise in T. Schiffer, G. Oenbrink, "Cyclodecatriene, Cyclooctadiene, and 4-Vinylcyclohexene", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition (2000), Electronic Release, Wiley VCH
- 35 beschrieben ist. Im Rahmen dieses Verfahrens entstehen beispielsweise bei Trimerisierung in Anwesenheit von Ziegler-Katalysatoren cis,trans,trans-1,5,9-Cyclododecatrien, cis,cis,trans-1,5,9-Cyclododecatrien und all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien, wie dies beispielsweise in H. Weber et al. "Zur Bildungsweise von cis,trans,trans-Cyclododecatrien-(1.5.9) mittels titanhaltiger Katalysatoren" in: Liebigs
- 40



Ann. Chem. 681 (1965) S.10-20 beschrieben ist. Während sämtliche dieser Cyclododecatrien im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens partialhydriert werden können, ist, wie oben beschrieben, die Umsetzung von cis,trans,trans-1,5,9-Cyclododecatrien im Rahmen des vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahrens besonders bevorzugt. Dieses cis,trans,trans-1,5,9-Cyclododecatrien wird besonders bevorzugt gemäß des in dem oben erwähnten Artikel von Weber et al. hergestellt, dessen diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung vollumfänglich einbezogen wird.

10 Demgemäß beschreibt die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Cyclododecatrien durch Trimerisierung von 1,3-Butadien unter Verwendung eines Titan-Katalysators hergestellt wird.

15 Während grundsätzlich sämtliche geeigneten Titan-Katalysatoren zur Trimerisierung eingesetzt werden können, ist der im Artikel von Weber et al. beschriebene Titan-tetrachlorid/Ethylaluminiumsesquichlorid-Katalysator besonders bevorzugt.

20 Das für die Trimerisierung eingesetzte Butadien weist insbesondere bevorzugt einen über Gaschromatographie bestimmten Reinheitsgrad von mindestens 99,6 % und weiter bevorzugt von mindestens 99,65 % auf. Insbesondere bevorzugt enthält das eingesetzte 1,3-Butadien im Rahmen der Nachweisgenauigkeit kein 1,2-Butadien und kein 2-Butin.

25 Aus dieser bevorzugten Trimerisierung werden im Allgemeinen Gemische erhalten, die mindestens 95 Gew.-%, bevorzugt mindestens 96 Gew.-% und weiter bevorzugt mindestens 97 Gew.-% cis,trans,trans-1,5,9-Cyclododecatrien enthalten. Beispielsweise insbesondere bevorzugt enthalten die Gemische in etwa 98 Gew.-% cis,trans,trans-1,5,9-Cyclododecatrien.

30 Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung von Cyclododecanon, das die Schritte (I) und (II) umfasst:

- 35 (I) Herstellung von Cyclododecen durch Partialhydrierung von Cyclododecatrien;  
(II) Umsetzung von gemäß (I) erhaltenem Cyclododecen mit Distickstoffmonoxid unter Erhalt von Cyclododecanon.

40 Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung von Cyclododecanon, das die Schritte (I) und (II) umfasst und das dadurch gekennzeichnet ist, dass das in Schritt (I) eingesetzte Cyclododecatrien durch Trimerisierung von 1,3-Butadien hergestellt wird.

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung von Cyclododecanon, das die Schritte (I) und (II) umfasst, wobei das in Schritt (I) eingesetzte Cyclododecatrien durch Trimerisierung von 1,3-Butadien hergestellt wird, das  
5 dadurch gekennzeichnet ist, dass die Trimerisierung in Anwesenheit eines Titan-Katalysators erfolgt und das Cyclododecatrien cis,trans,trans-1,5,9-Cyclododecatrien ist.

10 Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Cyclododecen aus der katalytischen Partialhydrierung von Cyclododecatrien erhalten wird.

5 Weiter beschreibt die vorliegende Erfindung auch ein integriertes Verfahren zur Herstellung von Cyclododecanon, das mindestens die folgenden Schritte (a) und (b) sowie (i) und (ii) umfasst:

(a) Herstellung von Cyclododecatrien aus 1,3-Butadien;

20 (b) Partialhydrierung des Cyclododecatriens unter Erhalt von Cyclododecen;

(i) Bereitstellung eines Distickstoffmonoxid enthaltenden Gasgemisches, enthaltend  
25 jeweils von 0 bis 0,5 Vol.-% Sauerstoff und/oder Stickoxide, auf der Basis mindestens eines Abgasstroms einer Adipinsäure und/oder einer Salpetersäureanlage und/oder einer Hydroxylaminanlage und/oder einer mit dem Abgas einer Adipinsäureanlage und/oder einer Dodecandisäureanlage und/oder einer Hydroxylaminanlage betriebenen Salpetersäureanlage;

30 (ii) Umsetzung von gemäß (b) erhaltenem Cyclododecen mit dem gemäß (i) bereitgestellten Gasgemisch unter Erhalt von Cyclododecanon.

Verfahren zur katalytischen Partialhydrierung von Cyclododecatrien sind in der Literatur beschrieben. Dabei ist es im Allgemeinen essentiell, dass die Ausbeute bei dieser Reaktion sehr hoch ist, da sich aufgrund der geringen Massen- und Polaritätsunterschiede der Edukte und Produkte diese nicht oder nur sehr aufwändig destillativ voneinander trennen lassen. Der Cyclododecatrien-Umsatz muss daher möglichst quantitativ sein.  
35

Die Hydrierung von Polyenen zu Monoenen an homogenen Ru-Katalysatoren unter Zusatz von Wasser ist beispielsweise in der US 5,180,870 beschrieben. In Beispiel 2  
40 dieser Schrift wird unter Zusatz von Wasser nach 4 h Reaktionszeit ein Cyclodode-

catrien-Umsatz von 98,4 % erreicht. Welche Cyclododecen-Ausbeute erhalten wird, ist nicht beschrieben. In Beispiel 1 dieser Schrift wird unter Zusatz von etwas weniger Wasser als im Beispiel 2 nach 8 h Reaktionszeit ein nur unbefriedigender Umsatz von 85,8 % erreicht.

5

In der US 5,321,176 ist der Zusatz von Aminen zur homogen katalysierten Hydrierung beschrieben.

10

In der US 5,177,278 wird die Cyclododecatrien-Hydrierung mit homogenen Ru-Katalysatoren in Gegenwart von Lösungsmitteln wie Ether oder Ester vorgenommen. Nach den Beispielen dieser Schrift liegen die besten Cyclododecen-Selektivitäten bei 96 – 98 %. Allerdings wird in keinem Fall quantitativer Umsatz erreicht, so dass sich bei der Aufarbeitung ein Trennproblem stellt.

5

In der US 3,925,494 wird ebenfalls in Lösungsmitteln gearbeitet. Die maximale Cyclododecen-Ausbeute ist mit ca. 95 % beschrieben. Allerdings ist auch hier der Umsatz nicht quantitativ.

20

Von D. R. Fahey wird in J. Org. Chem. 38 (1973) S. 80-87 die Hydrierung von Cyclododecatrien an verschiedenen homogenen Ru-Katalysatoren beschrieben. In allen Beispielen wird in Gegenwart größerer Mengen Lösungsmitteln gearbeitet. Es werden Cyclododecen-Ausbeuten von ca. 98 % beschrieben. Allerdings ist die beschriebene Einsatzmenge an Ru, bezogen auf Cyclododecatrien, sehr hoch.

25

In der DE 198 56 862 A1 ist die Hydrierung von Cyclododecatrien an homogenen Ru-Katalysatoren in Gegenwart von Carbonsäuren beschrieben. Dabei können Cyclododecen-Ausbeuten von 98 % erreicht werden.

30

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann die katalytische Partialhydrierung von Cyclododecatrien zu Cyclododecen gemäß sämtlicher geeigneter Methoden erfolgen.

35

Inbesondere kann die katalytische Partialhydrierung mit homogenen oder heterogenen Katalysatoren durchgeführt werden, wobei die heterogenen Katalysatoren als Suspension oder als Festbett eingesetzt werden können.

Als heterogene Katalysatorsysteme werden bevorzugt solche eingesetzt, die mindestens eines der Elemente Pd, Pt, Ru, Ir, Ni und Rh als aktives Hydriermetall enthalten.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird im erfindungsgemäßen Verfahren Cyclododecatrien in Anwesenheit mindestens eines homogenen Hydrierkatalysators zu Cyclododecen partiell hydriert.

- 5 Während grundsätzlich sämtliche geeigneten homogenen Katalysatoren eingesetzt werden können, werden bevorzugt solche verwendet, die Ru als aktives Hydriermetall enthalten. Weiter besonders bevorzugt werden Katalysatoren eingesetzt, wie sie in der US 5,180,870, US 5,321,176, US 5,177,278, US 3,804,914, US 5,210,349 US 5,128,296, US B 316,917 und in D.R. Fahey in J. Org. Chem. 38 (1973) S. 80-87 beschrieben sind, deren diesbezügliche Offenbarung in den Kontext der vorliegenden  
10 Anmeldung vollumfänglich einbezogen wird. Solche Katalysatoren sind etwa  $(\text{TPP})_2(\text{CO})_3\text{Ru}$ ,  $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$ ,  $(\text{TPP})_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ ,  $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuH}_2$ ,  $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuH}_2$ ,  $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuClH}$  oder  $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuCl}_2$ .

- 5 Als ganz besonders bevorzugter Katalysator wird  $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuCl}_2$  oder eine entsprechende Cl-freie Variante wie beispielsweise  $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuH}_2$  eingesetzt, wobei TPP für Triphenylphosphin steht.

- Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform wird der zur Partialhydrierung eingesetzte Katalysator im erfindungsgemäßen Verfahren in situ hergestellt. Bei dieser  
20 Herstellung in situ geht man beispielsweise bevorzugt von den Verbindungen Rutheniumchlorid, Rutheniumacetat, Rutheniumacetylacetonat oder anderen Ru-Verbindungen aus.

- 25 Im Allgemeinen wird der Hydrier-Reaktion außer der mindestens einen Ru-Komponente zusätzlich mindestens eine der Verbindungen  $\text{NR}_3$ ,  $\text{PR}_3$ ,  $\text{AsR}_3$  oder  $\text{SbR}_3$  zugesetzt, wobei R für einen Alkyl-, Aralkyl-, Alkaryl- oder Arylrest mit bevorzugt 1 bis 20 C-Atomen steht. Insbesondere bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung hierbei Triphenylphosphin.

- 30 Bezogen auf 1 kg Cyclododecatrien werden im erfindungsgemäßen Verfahren, gerechnet als Metall, im allgemeinen 0,1 bis 2000 mg aktives Hydriermetall, besonders bevorzugt Ru, eingesetzt. Bevorzugt werden 1 bis 1000 mg und besonders bevorzugt 10 bis 200 mg eingesetzt.

- 35 Gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Katalysator nach erfolgter Partialhydrierung aus dem Reaktionsgut abgetrennt. Der abgetrennte Katalysator wird gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung einem beliebigen Verfahren zugeführt und ganz besonders bevorzugt in das erfindungsgemäße Verfahren rückgeführt. Die Abtrennung des Katalysators erfolgt erfin-  
40

ungsgemäß besonders bevorzugt in mindestens einer Destillation, wobei das Produkt der Partialhydrierung, Cyclododecen, über Kopf und der Katalysator, gegebenenfalls mit Anteilen an Cyclododecen, über Sumpf abgetrennt werden.

- 5 Aufgrund der wie obenstehend beschrieben sehr niedrigen Mengen an Katalysatormaterial und der damit sehr niedrigen Kosten für den Katalysator ist es im erfindungsgemäßen Verfahren im Allgemeinen nicht notwendig, den Katalysator nach der Partialhydrierung aus der Reaktionsmischung abzutrennen und in das Verfahren rückzuführen.

10

Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform wird die Partialhydrierung in Gegenwart mindestens einer Carbonsäure durchgeführt, wie dies in der DE 198 56 862 A1 beschrieben ist, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung vollumfänglich aufgenommen wird.

15

Als Carbonsäure können beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Carbonsäuren verwendet werden. Bevorzugt werden solche eingesetzt, die unter den Reaktionsbedingungen im Reaktionssystem löslich sind. Beispiele sind etwa  $C_1$ – $C_{20}$  Monocarbonsäuren,  $C_2$ – $C_6$  Dicarbonsäuren, Cyclohexylcarbonsäure, Benzoessäure, Terephthalsäure, Phthalsäure oder Phenylelessigsäure. Besonders bevorzugte Säuren sind aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren, insbesondere Essigsäure, Propionsäure sowie  $C_{12}$ – $C_{20}$ -Fettsäuren, Bernsteinsäure und Adipinsäure.

20

25

Die Menge an zugesetzter Säure pro kg Cyclododecatrien liegt im Allgemeinen bei 0,001 bis 100 g, bevorzugt bei 0,01 bis 50 g und besonders bevorzugt bei 0,05 bis 25 g.

30

Bei der in situ-Herstellung des Katalysators wird besonders bevorzugt noch mindestens eine CO-Quelle zugesetzt. Diese kann CO selbst sein. Weitere mögliche CO-Quellen sind beispielsweise Formaldehyd, Methanol, Ethanol oder andere geeignete primäre Alkohole wie beispielsweise Benzylalkohol oder Diöle oder Polyole mit mindestens einer primären Alkoholgruppe wie beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol oder Glycerin.

35

Die Partialhydrierung findet im erfindungsgemäßen Verfahren im Allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 300 °C, bevorzugt im Bereich von 80 bis 250 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 200 °C statt. Die Reaktionsdrücke liegen dabei im Bereich von 1 bis 300 bar, bevorzugt im Bereich von 1 bis 200 bar und besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 100 bar.

40

Die Reaktionszeiten pro Ansatz in Batch-Fahrweise beziehungsweise die Verweilzeiten bei kontinuierlicher Verfahrensführung liegen im Allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 48 h. Sie richten sich im Wesentlichen nach den Ansatzgrößen und den Möglichkeiten, Energie zuführen beziehungsweise abführen zu können. Durch den obenstehend beschriebenen Carbonsäurezusatz ist es nicht kritisch, wenn der Reaktionsansatz länger als erforderlich unter Reaktionsbedingungen gehandhabt wird. Dadurch sind eine erheblich vereinfachte Reaktionsführung und Reaktionskontrolle möglich.

Die bevorzugte Verfahrensführung der Partialhydrierung ist die kontinuierliche Fahrweise. Als Reaktoren sind beispielsweise gerührte oder durch Pumpen durchmischte Reaktoren bevorzugt, wobei das Einbringen von Wasserstoff möglichst effizient sein sollte. Dies kann z.B. durch Wellenbrecher in gerührten Systemen oder durch Stromstörer allgemein erreicht werden.

Gemäß einer unter anderem bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird dort, wo die Hydrierung stattfindet, gleichzeitig die freiwerdende Wärme abgeführt und damit beispielsweise Dampf erzeugt. Diese Verfahrensführung wird beispielsweise bevorzugt in mindestens einem Rohrbündelreaktor durchgeführt. Werden Rohrreaktorsysteme benutzt, so ist es vorteilhaft, beispielsweise durch geeignete Einbauten das Einmischen von Wasserstoff zu beschleunigen, wie es beispielsweise in gepackten Blasensäulen üblich ist.

Zur Vervollständigung des Umsatzes ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, mindestens zwei Reaktoren hintereinander zu betreiben. Dabei kann beispielsweise ein erster Reaktor stark durchmischt sein, was beispielsweise durch Produktrückführung mittels Pumpe erreicht werden kann, während ein zweiter und gegebenenfalls ein dritter Reaktor lediglich durchströmt werden, wobei gegebenenfalls Wasserstoff zugegeben werden kann. Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung dieser speziellen Verfahrensführung wird im ersten Reaktor ein Umsatz im Bereich von 80 bis 98 % erzielt, während der oder die Nachreaktoren den Restumsatz gewährleisten.

Beim Anfahren der Hydrierung ist es insbesondere bevorzugt, das Edukt Cyclododecatrien nicht oder nicht pur zusammen mit Katalysator und/oder Katalysatorprecursor vorzulegen, da es zu unerwünschten exothermen Reaktionen kommen kann. Im Allgemeinen kann mindestens ein geeignetes Lösungs- oder Verdünnungsmittel zugegeben werden. Als solche sind etwa Cyclododecan, Cyclododecen, gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe oder Gemische aus zwei oder mehr davon zu nennen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden Cyclododecen oder Cyclododecan oder eine Mischung aus Cyclododecen und Cyclododecan oder eine Mischung aus Cyclododecen und Cyclododecatrien oder eine Mischung

aus Cyclododecan und Cyclododecatrien oder eine Mischung aus Cyclododecen, Cyclododecan und Cyclododecatrien vorgelegt. Während der Gehalt der entsprechenden Mischungen an Cyclododecatrien im Allgemeinen unkritisch ist, liegt er in kontinuierlichen Verfahren vorzugsweise im Bereich von bis zu 30 Gew.-%, besonderes bevorzugt bei bis zu 25 Gew.-% und insbesondere bevorzugt bei bis zu Gew.-20 %.

Demgemäß beschreibt die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass beim Anfahren der Partialhydrierung eine Mischung aus Cyclododecan und/oder Cyclododecen zusammen mit Cyclododecatrien vorgelegt wird, wobei der Gehalt dieser Mischung an Cyclododecatrien im Bereich von bis zu 30 Gew.-% liegt.

Das Produkt, das aus der erfindungsgemäßen Partialhydrierung erhalten wird, stellt im Allgemeinen ein Gemisch dar. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält diese Gemisch Cyclododecen in einem Bereich von 92 bis 99,9 Gew.-%, weiter bevorzugt im Bereich von 94 bis 99 Gew.-% und insbesondere bevorzugt im Bereich von 96 bis 98 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Produktgemisches

Im Allgemeinen fällt das Cyclododecen als Gemisch aus cis- und trans-Isomer an. Im Allgemeinen liegt das Molverhältnis von cis-Isomer zu trans-Isomer im Bereich von 0,4:1 bis 2,0:1.

Neben Cyclododecen enthält das Produktgemisch im Allgemeinen Cyclododecan in einem Bereich von 0,1 bis 8 Gew.-%, bevorzugt in einem Bereich von 0,3 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Produktgemisches.

Neben Cyclododecen und Cyclododecan kann das Produktgemisch Spuren von Cyclododecadienen und/oder nicht umgesetztem Cyclododecatrien und/oder Katalysator enthalten. Das erfindungsgemäße Verfahren kann prinzipiell so geführt werden, dass das eingesetzte Cyclododecatrien vollständig zu Cyclododecen umgesetzt wird. Im Allgemeinen enthält das Produktgemisch das nicht umgesetzte Edukt Cyclododecatrien in einer Menge von weniger als 0,5 Gew.-%, bevorzugt von weniger als 0,25 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von weniger als 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Produktgemisches.

Sollte dies gewünscht sein, kann nicht umgesetztes Cyclododecatrien durch mindestens eine geeignete Methode wie beispielsweise bevorzugt mindestens eine destillative Maßnahme aus dem Produktgemisch abgetrennt und in das Verfahren rückgeführt werden. Besonders bevorzugt ist es im erfindungsgemäßen Verfahren, aufgrund des

sehr hohen Umsatzes an Cyclododecatrien dieses aus dem Produktgemisch aus der Partialhydrierung nicht abzutrennen und Spuren von Cyclododecatrien zusammen mit dem Cyclododecen der Oxidierung mit Distickstoffmonoxid zuzuführen.

5 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der für die Partialhydrierung eingesetzte mindestens eine Katalysator aus dem Produktgemisch der Partialhydrierung abgetrennt. Diese Abtrennung kann in Abhängigkeit von eingesetztem Katalysator gemäß jeder geeigneten Verfahrensführung erfolgen.

10 Wird als Katalysator bei der Partialhydrierung beispielsweise ein heterogener Katalysator als Suspensionskatalysator eingesetzt, so wird dieser im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt durch mindestens einen Filtrationsschritt abgetrennt. Der derart abgetrennte Katalysator kann im Folgenden entweder in das Verfahren rückgeführt werden oder in einem anderen Verfahren eingesetzt werden, verworfen werden oder  
15 aufgearbeitet werden, beispielsweise, um das im Katalysator enthaltene mindestens eine Metall zurück zu gewinnen.

Wird als Katalysator bei der Partialhydrierung beispielsweise ein homogener Katalysator eingesetzt, so wird dieser im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt durch  
20 mindestens einen Destillationsschritt abgetrennt. Im Rahmen dieser Destillation können eine oder zwei oder mehr Destillationskolonnen verwendet werden.

In der mindestens einen Destillationskolonne wird das Produktgemisch aus der Partialhydrierung in mindestens 2 Fraktionen aufgetrennt. Die Schwersiederfraktion enthält  
25 dabei im Wesentlichen die gesamte Menge des eingesetzten homogenen Hydrierkatalysators. Der derart abgetrennte Katalysator kann, gegebenenfalls nach mindestens einem geeigneten Regenerationsschritt, im Folgenden entweder in das Verfahren rückgeführt werden, verworfen werden oder aufgearbeitet werden, beispielsweise, um das im Katalysator enthaltene mindestens eine Metall zurückzugewinnen. Auch der  
30 Einsatz des abgetrennten Katalysators in einem anderen Verfahren ist möglich.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Teil des derart abgetrennten homogenen Hydrierkatalysators in das  
35 Verfahren rückgeführt und der Rest des abgetrennten Katalysators aus dem Verfahren ausgeschleust.

Die Hauptfraktion aus der obenstehend genannten destillativen Aufarbeitung des Produktgemisches aus der Partialhydrierung enthält im Wesentlichen Cyclododecen, mit kleinen Mengen Cyclododecan und gegebenenfalls Spuren an Cyclododecadienen,  
40 wie dies bereits obenstehend beschrieben ist.



Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird diese Hauptfraktion der Oxidation mit Distickstoffmonoxid zugeführt.

- 5 Ebenso ist es möglich, vor der Zuführung zur Oxidation in mindestens einem geeigneten Destillationsschritt Leichtsieder aus der Hauptfraktion abzutrennen.

- 10 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der für die Partialhydrierung eingesetzte mindestens eine Katalysator aus dem Produktgemisch der Partialhydrierung nicht abgetrennt. Diese Ausführungsform ist besonders bevorzugt, wenn für die Hydrierung ein homogener Katalysator eingesetzt wird. Weiter bevorzugt wird in diesem Fall das Produktgemisch aus der Partialhydrierung nicht aufgearbeitet und direkt der Oxidation mit Distickstoffmonoxid zugeführt.

- 15 Wie bereits obenstehend beschrieben, wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform im Rahmen der Oxidation des Cyclododecens mit Distickstoffmonoxid ein geeigneter Katalysator eingesetzt, der in der Lage ist, die Gleichgewichtseinstellung zwischen cis- und trans-Isomer des Cyclododecens zu katalysieren.

- 20 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Katalysator für diese Gleichgewichtseinstellung der gleiche Katalysator verwendet wie für die Partialhydrierung des Cyclododecatriens.

- 25 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Hydrierung von Cyclododecatrien zu Cyclododecen und die Umsetzung von Cyclododecen zu Cyclododecanon mit Distickstoffmonoxid in Anwesenheit des gleichen Katalysators erfolgen.

- 30 Einen erheblichen verfahrenstechnischen Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens stellt die Tatsache dar, dass bei der Verwendung des gleichen homogenen Katalysators bei Partialhydrierung und Oxidation mit Distickstoffmonoxid der Katalysator aus dem Produktgemisch der Partialhydrierung nicht abgetrennt werden muss, sondern dieses Gemisch ohne aufwändige destillative Abtrennung des Katalysators direkt der  
35 Oxidation mit Distickstoffmonoxid zugeführt werden kann.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass ein aus der Hydrierung von Cyclododecatrien zu Cyclododecen in Anwesenheit eines homogenen Katalysators resultierendes

Gemisch, enthaltend Cyclododecen und homogenen Katalysator, als Edukt für die Umsetzung mit Distickstoffmonoxid eingesetzt wird.

5 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es weiter möglich, aus dem Produktgemisch der Partialhydrierung nur einen Teil des Katalysators abzutrennen und das resultierende Gemisch, enthaltend Cyclododecen und den restlichen Teil des Katalysators, der Oxidation mit Distickstoffmonoxid zuzuführen. In diesem Fall kann gegebenenfalls mindestens ein weiterer Katalysator bei der Oxidation mit Distickstoffmonoxid zugesetzt werden. Weiter ist es möglich, den Katalysator aus dem Produktgemisch der Partialhydrierung nicht abzutrennen und bei der Oxidation mit Distickstoffmonoxid den gleichen und/oder mindestens einen weiteren Katalysator zuzusetzen.

10 Das oben beschriebene erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Cyclododecanon bietet unter anderem den Vorteil, dass Cyclododecanon in wenigen Schritten und gleichzeitig mit hoher Selektivität erhalten wird. Ein weiterer erheblicher Vorteil ist die Tatsache, dass als ein Edukt für das erfindungsgemäße Verfahren Distickstoffmonoxid enthaltende Abgase aus bevorzugt industriellen Anlagen eingesetzt werden können, die einerseits ohne großen Aufwand verfügbar sind, die andererseits die Integration des erfindungsgemäßen Verfahrens in einen bestehenden Anlagenverbund ermöglichen, wodurch der Transportweg für das Edukt minimal gehalten werden kann, und die weiterhin, als potentielle Klimagase, nicht einer besonderen Behandlung zur Entsorgung zugeführt werden müssen, sondern direkt in ein Wertprodukt fließen.

20 Das erfindungsgemäß hergestellte Cyclododecanon kann beispielsweise besonders bevorzugt zur Herstellung von Dodecandicarbonsäure und/oder Laurinlactam und/oder daraus abgeleiteten Polymeren wie beispielsweise Polyamiden wie Nylon 12 oder Nylon 6.12 eingesetzt werden.

30 Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgend beschriebene Figur 1 und die folgenden Beispiele illustriert.

Figur 1 beschreibt die im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter anderem bevorzugte kontinuierliche Hydrierung von Cyclododecatrien zu Cyclododecen mittels eines homogenen Katalysators, wie sie beispielsweise in Beispiel 2 beschrieben ist. Dabei wird Cyclododecatrien-Edukt (8) über eine Pumpe (11) unter Beimengung von Wasserstoff (7) in einen ersten, kontinuierlich betriebenen Reaktor (1) geführt, wo ein erster Hydrierschritt stattfindet. Der Reaktionsaustrag aus dem Reaktor (1) wird über Pumpe (12) abgepumpt und gesplittet, wobei ein Teil des Reaktionsaustrags zur Verdünnung in den Reaktor (1) zurückgeführt wird und der andere Teil des Reaktionsaustrags als Feed in einen zweiten, ebenfalls kontinuierlich betriebenen Reaktor (2), den Nachreak-

tor, geführt wird. Der Reaktionsaustrag aus dem Reaktor (2) wird in einem Abscheider (9) in eine Flüssigphase und eine Gasphase getrennt und das Abgas (5) aus dem Abscheider (9) abgeführt. Nach Verlassen des Abscheiders (9) wird die Flüssigphase auf Umgebungsdruck entspannt und einem von einem Motor (6) angetriebenen Dünnschichtverdampfer (3) zugeführt. Aus der Abtrennung im Dünnschichtverdampfer (3) wird als Destillat das Produkt Cyclododecen (4) und als Sumpfprodukt (10) eine Flüssigphase erhalten, die über Pumpe (13) in den Reaktor (1) zurückgeführt wird. Diese Flüssigphase enthält den homogenen Hydrierkatalysator sowie einen Teil des Produkts (4) als Lösungsmittel für den Katalysator.

### Beispiele

#### Beispiel 1 : Diskontinuierliche Hydrierung von Cyclododecatrien zu Cyclododecen

In einen 2,5 l Rührautoklaven wurden 1 kg trans,trans,cis-Cyclododeca-1,5,9-trien, 150 mg  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 20 g Triphenylphosphin, 12,5 g 37%iges wässriges Formaldehyd, 25 ml Ethanol und 2,5 g Essigsäure eingefüllt. Nach Spülen des Reaktors mit Stickstoff bzw. Wasserstoff wurden 15 bar Wasserstoff aufgepresst. Danach wurde der Reaktor unter Rühren aufgeheizt. Bei einer Temperatur von ca. 130 °C nahm der Reaktordruck merklich ab. Die Temperatur wurde anschließend auf 140 und 150 °C erhöht, der Druck wurde mittels Wasserstoffnachpressen auf 20 bar gehalten. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme fanden sich im Reaktionsaustrag gemäß gaschromatographischer Analyse Cyclododecen mit 98,1 % und Cyclododecan mit 1,8 % Ausbeute.

#### Beispiel 2 : Kontinuierliche Hydrierung von Cyclododecatrien zu Cyclododecen

1 kg Cyclododecen, 150 mg  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 20 g Triphenylphosphin, 12,5 g 37%iger wässriger Formaldehyd, 25 ml Ethanol und 2 g Adipinsäure wurden in den ersten Reaktor (Inhalt ca. 1 Liter) einer Versuchsanordnung gemäß Fig. 1 eingefüllt. Nach Aufheizen des Reaktorsystems auf 100 °C wurde die Umlaufpumpe in Betrieb genommen, mittels Wasserstoff der Druck auf 20 bar gebracht und ein Zulauf von 200 g Cyclododecatrien eingestellt. Die Reaktionstemperatur im ersten wie im zweiten Reaktor (Inhalt ca. 0,6 Liter) wurde auf ca. 140 °C eingestellt. Der Reaktionsaustrag wurde nach Entspannen auf Umgebungsdruck in einem Dünnschichtverdampfer so aufgetrennt, dass ca. 10 g/h Sumpfprodukt und 190 g/h Destillat anfielen. Das Sumpfprodukt wurde mittels Pumpe in den ersten Reaktor zurückgepumpt. Im Destillat fanden sich nach 24 h Betriebszeit

ca. 97 % Cyclododecen, 2,6 % Cyclododecan sowie einige weitere, mengenmäßig unbedeutende Produkte.

### 5 Beispiel 3 : Umsetzung von Cyclododecen mit N<sub>2</sub>O

In einem 250 ml Autoklav wurden 0,5 mol Cyclododecen (als Gemisch mit 64% cis- und 36% trans-Anteil, Produkt aus Beispiel 2) vorgelegt. Der Autoklav wurde dann verschlossen und mit N<sub>2</sub> gespült. Anschließend wurde der Autoklav mit N<sub>2</sub>O bis 50 bar aufgepresst. Die Temperatur wurde dann 250°C erhöht (maximaler Druck während der Reaktion: 84 bar). Nach 20 h Reaktionszeit wurde der Autoklav abgekühlt und entspannt. Der Autoklaveninhalt war bereits zum Teil kristallisiert. Um das Produkt zu analysieren, wurden der Inhalt bei 60°C aufgeschmolzen und eine homogene Probe entnommen. Nach Verdünnung mit Toluol wurde die Probe mittels quantitativer GC analysiert. Der Umsatz an cis-Cyclododecen betrug 98%. Der Umsatz an trans-Cyclododecen betrug 24%. Der Gesamtumsatz an Cyclododecen betrug 71%. Die Selektivität zu Cyclododecanon lag bei mehr als 95 %. Als Nebenprodukte konnten mit GC/MS lediglich Spuren von Cyclododecenepoxid und 11-Dodecanal nachgewiesen werden.

### Beispiel 4 : Umsetzung von Cyclododecen mit N<sub>2</sub>O

In einem 250 ml Autoklav wurden 0,52 mol Cyclododecen (als Gemisch mit 64% cis- und 36% trans-Anteil, Produkt aus Beispiel 2) vorgelegt. Der Autoklav wurde dann verschlossen und mit N<sub>2</sub> gespült. Anschließend wurde der Autoklav mit N<sub>2</sub>O bis 50 bar aufgepresst. Die Temperatur wurde dann 275°C erhöht (maximaler Druck während der Reaktion: 122 bar). Nach 10 h Reaktionszeit wurde der Autoklav abgekühlt und entspannt. Der Autoklaveninhalt war bereits zum Teil kristallisiert. Um das Produkt zu analysieren, wurde der Inhalt bei 60°C aufgeschmolzen und eine homogene Probe entnommen. Nach Verdünnung mit Toluol wurde die Probe mittels quantitativer GC analysiert. Der Umsatz an cis-Cyclododecen betrug 99%. Der Umsatz an trans-Cyclododecen betrug 36%. Der Gesamtumsatz an Cyclododecen betrug 76%. Die Selektivität zu Cyclododecanon lag bei mehr als 95 %.

### Beispiel 5 : Umsetzung von Cyclododecen mit N<sub>2</sub>O ohne Abtrennung des Katalysators aus der Partialhydrierung

## 28

In einem 250 ml Autoklav wurden 0,5 mol Cyclododecen (Produktgemisch aus Beispiel 1, das noch Ru-Katalysator enthielt) vorgelegt. Der Autoklav wurde dann verschlossen und mit N<sub>2</sub> gespült. Anschließend wurde der Autoklav mit N<sub>2</sub>O bis 50 bar aufgepresst. Die Temperatur wurde dann 250°C erhöht (maximaler Druck während der Reaktion: 79 bar). Nach 10 h Reaktionszeit wurde der Autoklav abgekühlt und entspannt. Der Autoklaveninhalt war bereits zum Teil kristallisiert. Um das Produkt zu analysieren, wurden der Inhalt bei 60°C aufgeschmolzen und eine homogene Probe entnommen. Nach Verdünnung mit Toluol wurde die Probe mittels quantitativer GC analysiert. Der Umsatz an cis-Cyclododecen betrug 75%. Der Umsatz an trans-Cyclododecen betrug 21%. Die Selektivität zu Cyclododecanon lag bei mehr als 95 %.

**Beispiel 6 : Umsetzung von Cyclododecen mit N<sub>2</sub>O mit Abtrennung des Katalysators aus der Partialhydrierung**

Beispiel 5 wurde wiederholt, wobei das Produktgemisch aus der Partialhydrierung, enthaltend Cyclododecen, zuerst durch Destillation vom Ru-Katalysator befreit wurde. Der Umsatz an cis-Cyclododecen betrug in diesem Fall 75%. Der Umsatz an trans-Cyclododecen war jedoch bei weniger als 1% (statt 21% in Beispiel 5). Die Selektivität zu Cyclododecanon lag bei mehr als 95 %.

**Beispiel 7 : Zweistufige Umsetzung von Cyclododecen mit N<sub>2</sub>O ohne Abtrennung des Katalysators aus der Partialhydrierung**

Das gemäß Beispiel 5 erhaltene Produkt wurde ohne weitere Behandlung wieder mit N<sub>2</sub>O auf einen Enddruck von 50 bar bei Raumtemperatur aufgepresst, und das Gemisch wurde 20 Stunden bei 295°C erhitzt (maximaler Druck während der Umsetzung: 245 bar). Anschließend wurde der Autoklav abgekühlt und entspannt. Um das Produkt zu analysieren, wurden der Inhalt bei 60°C aufgeschmolzen und eine homogene Probe entnommen. Nach Verdünnung mit Toluol wurde die Probe mittels quantitativer GC analysiert. Der Umsatz an cis-Cyclododecen betrug 99 %. Der Umsatz an trans-Cyclododecen betrug 32 %. Die Selektivität zu Cyclododecanon lag bei mehr als 95 %.

Bezugszeichenliste

|    |    |                                          |
|----|----|------------------------------------------|
| 5  | 1  | Reaktor 1                                |
|    | 2  | Reaktor 2                                |
|    | 3  | Dünnschichtverdampfer                    |
|    | 4  | Cyclododecen                             |
|    | 5  | Abgas                                    |
| 10 | 6  | Antriebsmotor des Dünnschichtverdampfers |
|    | 7  | Wasserstoff                              |
|    | 8  | Cyclododecatrien                         |
|    | 9  | Abscheider                               |
|    | 10 | Sumpfpprodukt                            |
| 15 | 11 | Pumpe                                    |
|    | 12 | Pumpe                                    |
|    | 13 | Pumpe                                    |

20

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Cyclododecanon durch Umsetzung von Cyclododecen mit Distickstoffmonoxid.
- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Distickstoffmonoxidquelle mindestens ein Distickstoffmonoxid enthaltendes Abgas mindestens eines industriellen Verfahrens dient.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Distickstoffmonoxidquelle das Abgas einer Adipinsäureanlage und/oder einer Dodecandisäureanlage und/oder einer Hydroxylaminanlage und/oder einer mit dem Abgas einer Adipinsäureanlage und/oder einer Dodecandisäureanlage und/oder einer Hydroxylaminanlage betriebenen Salpetersäureanlage ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Cyclododecen mit einem Gasgemisch, enthaltend 20 bis 99,9 Gew.-% Distickstoffmonoxid, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gasgemisches, umgesetzt wird.
- 20 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung kontinuierlich in mindestens einem Rohrreaktor bei einer Temperatur im Bereich von 140 bis 350 °C durchgeführt wird.
- 25 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gemisch, enthaltend cis-Cyclododecen und trans-Cyclododecen, mit Distickstoffmonoxid in zwei Stufen umgesetzt wird.
- 30 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Stufe die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 140 bis 300 °C und in der zweiten Stufe die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 165 bis 325 °C durchgeführt wird, wobei die Temperatur in der ersten Stufe niedriger ist als die Temperatur in der zweiten Stufe.
- 35 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Cyclododecen aus der katalytischen Hydrierung mindestens eines Cyclododecatriens erhalten wird.
- 40 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung von Cyclododecatrien zu Cyclododecen und die Umsetzung von Cyclododecen zu Cyclododecanon mit Distickstoffmonoxid in Anwesenheit des gleichen Katalysators erfolgen.

- 5 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein aus der Hydrierung von Cyclododecatrien zu Cyclododecen in Anwesenheit eines homogenen Katalysators resultierendes Gemisch, enthaltend Cyclododecen und homogenen Katalysator, als Edukt für die Umsetzung mit Distickstoffmonoxid eingesetzt wird.
- 10 11. Verfahren zur Herstellung von Cyclododecanon, das die Schritte (I) und (II) umfasst:
- (I) Herstellung von Cyclododecen durch Partialhydrierung von Cyclododecatrien;
- (II) Umsetzung von gemäß (I) erhaltenem Cyclododecen mit Distickstoffmonoxid unter Erhalt von Cyclododecanon.
- 15 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Quelle des gemäß (II) eingesetzten Distickstoffmonoxids mindestens ein Distickstoffmonoxid enthaltendes Abgas mindestens eines industriellen Verfahrens dient.
- 20 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Distickstoffmonoxidquelle das Abgas einer Adipinsäureanlage und/oder einer Dodecandisäureanlage und/oder einer Hydroxylaminanlage und/oder einer mit dem Abgas einer Adipinsäureanlage und/oder einer Dodecandisäureanlage und/oder einer Hydroxylaminanlage betriebenen Salpetersäureanlage ist.
- 25 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass Cyclododecen gemäß (II) mit einem Gasgemisch, enthaltend 20 bis 99,9 Gew.-% Distickstoffmonoxid, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gasgemisches, umgesetzt wird.
- 30 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung gemäß (II) kontinuierlich in mindestens einem Rohrreaktor bei einer Temperatur im Bereich von 140 bis 350 °C durchgeführt wird.
- 35 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass gemäß (II) ein Gemisch, enthaltend cis-Cyclododecen und trans-Cyclododecen, mit Distickstoffmonoxid in zwei Stufen umgesetzt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Stufe die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 140 bis 300 °C und in der zweiten Stufe die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 165 bis 325 °C durchge-



führt wird, wobei die Temperatur in der ersten Stufe niedriger ist als die Temperatur in der zweiten Stufe.

- 5 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Partialhydrierung von Cyclododecatrien zu Cyclododecen gemäß (I) und die Umsetzung von Cyclododecen zu Cyclododecanon mit Distickstoffmonoxid gemäß (II) in Anwesenheit des gleichen Katalysators erfolgen.
- 10 19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass ein aus der Partialhydrierung von Cyclododecatrien zu Cyclododecen in Anwesenheit eines homogenen Katalysators gemäß (I) resultierendes Gemisch, enthaltend Cyclododecen und homogenen Katalysator, als Edukt für die Umsetzung mit Distickstoffmonoxid gemäß (II) eingesetzt wird.
- 15

**Verfahren zur Herstellung von Cyclododecanon****Zusammenfassung****5**

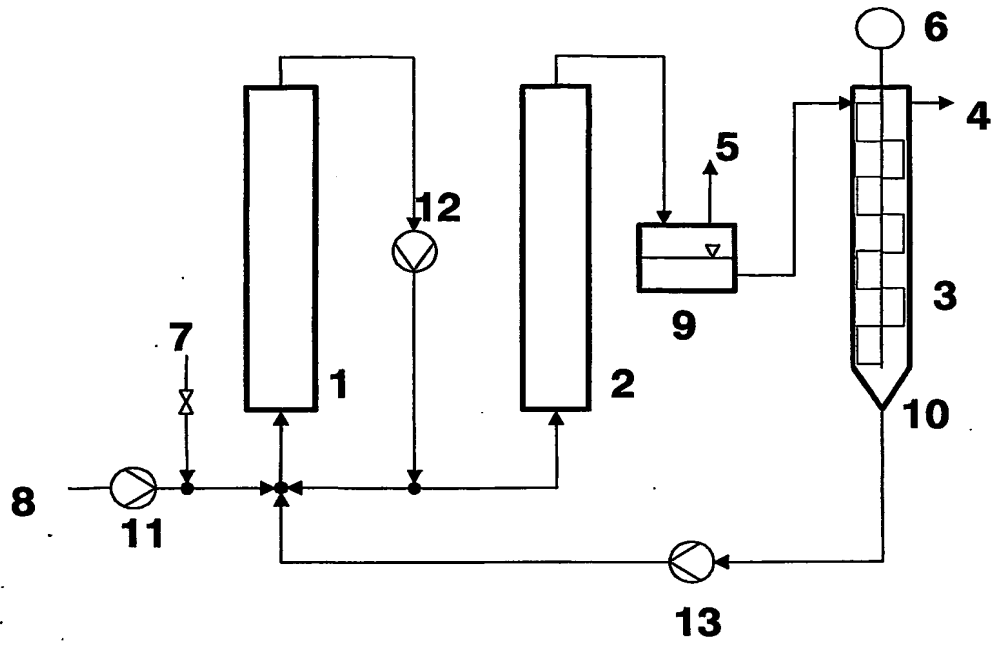
Verfahren zur Herstellung von Cyclododecanon durch Umsetzung von Cyclododecen mit Distickstoffmonoxid, insbesondere umfassend die Schritte (I) und (II)

- 10 (I) Herstellung von Cyclododecen durch Partialhydrierung von Cyclododecatrien;
- (II) Umsetzung von gemäß (I) erhaltenem Cyclododecen mit Distickstoffmonoxid unter Erhalt von Cyclododecanon.

**15**

1

Fig. 1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**